

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報(A)

平5-507761

⑬ 公表 平成5年(1993)11月4日

⑭ Int. Cl.⁵
C 08 G 63/91
63/80

識別記号
NLL
NML

庁内整理番号
7211-4 J
7211-4 J

審査請求 未請求
予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(3)

(全 4 頁)

⑮ 発明の名称 高分子量ポリエステル樹脂の製造法

⑯ 特 願 平4-506529

⑰ 出 願 平4(1992)3月26日

⑱ 翻訳文提出日 平4(1992)11月27日

⑲ 国際出願 PCT/EP92/00670

⑳ 国際公開番号 WO92/17522

㉑ 国際公開日 平4(1992)10月15日

優先権主張 ㉒ 1991年3月29日 ㉓ イタリア(1T) ㉔ MI91A000884

⑳ 発 明 者 ギソルフィー、グイード イタリア国イー15057トルトーナ(アレツサンドリア)、ピア・ベ
デノービ1番

㉑ 出 願 人 エンメ・エ・ジ・リチエルケ・ イタリア国イー86077ボツツイーリ(イセルニア)、ゾーナ・イン
ソシエタ・ベル・アチオニ ドウストリアーレ、ロカリタ・トリベルノ (番地の表示なし)

㉒ 代 理 人 弁理士 青山 葆 外1名

㉓ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CA, CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES
(広域特許), FI, FR(広域特許), GB(広域特許), GR(広域特許), HU, IT(広域特許), JP, KR, L
U(広域特許), MC(広域特許), NL(広域特許), NO, RU, SE(広域特許), US

請求の範囲

1. 樹脂を溶融状態で改質用添加剤と混合し、この樹脂をペレット化し、結晶化し、次いでこの顆粒樹脂を改質処理する、低分子量樹脂から高分子量ポリエステル樹脂を連続的に製造する方法において、改質用添加剤が芳香族テトラカルボン酸二無水物とは異なる、樹脂の末端基と付加反応し得る2個の基を有する化合物であることを特徴とする高分子量ポリエステル樹脂の製法。
2. 添加剤が脂肪族、脂環族およびヒドロフランテトラカルボン酸の二無水物からなる群から選ばれる請求項1記載の製法。
3. 添加剤とポリエステル樹脂の混合を200℃～350℃の温度で120秒以下の停留温度で二軸スクルー押出機内で行なう請求項1または2記載の製法。
4. 添加剤を、ポリエステル樹脂に關し、0.1～1重量%用いる前項いずれかに記載の製法。
5. 結晶化および改質温度が100～230℃である前項いずれかに記載の製法。
6. ポリエステル樹脂がイソフタル酸から誘導されるユニット1～25重量%を含むコポリエチレンテレフタレートである前項いずれかに記載の製法。
7. コポリエステルがイソフタル酸から誘導されるユニット10～20%を含む、かつ改質温度が100～180℃である第6項記載の製法。
8. 前項1～7項の製法により得られたポリエステル樹脂。

明 細 書

高分子量ポリエステル樹脂の製造法

本発明は同相重付加技術を採用して、低分子量樹脂から高分子量のポリエステル樹脂を製造する方法に関する。

特に本発明はポリエステル樹脂を溶融状態でこのポリエステル樹脂の末端基と付加反応を行なうことのできる新規な改質用添加剤と混合し、次いで顆粒状にし、さらにこの顆粒を結晶化処理および固體状での改質反応に付す方法に関する。

本件出願人の審査係属中のヨーロッパ特許出願(EP No. 8911904.9. 8)においては、配体での改質方法が開示されており、そこではポリエステル樹脂を芳香族テトラカルボン酸の二無水物の存在下で改質している。

本発明の固體状改質方法は樹脂を新規な改質用添加剤と混合し、この樹脂を顆粒化し、得られた顆粒を結晶化し、次いで100℃～230℃の温度範囲で改質処理する工程を含む。

この方法は好ましくは加熱ガス流、例えば空気、窒素または炭酸ガスに流れしてチップを供給する、連続的な結晶化装置および反応機を用いて連続的に達成するのが好ましい。

公知の固體状重付加反応は主として二次エステル交換反応とエステル化反応からなり、その副生成物はエチレングリコールと水である。

顆粒内におけるこれらの副産物の量数は改質工程の速度を支配する因子である。本発明の固體状重付加方法においては、使用される特定の添加剤の付加反応によってポリマーの鎖長が達成され、改質工程に悪影響を及ぼす副生成物の形成が認められない。従ってこの方法は従来用いられていた方法より低い温度で実施できるかあるいは同じ改質温度を採用してより高い固着粘度を著しく短い停留時間で達成できる。例えば15～38時間を必要とする公知の改質方法の代りにわずか2～5時間の停留時間でよい。この短い停留時間はプラントの生産性を向

特表平5-507761 (2)

上させる。

より低い改質温度の使用の可能性は、低い融点、例えば220℃以下を有するイソフタル酸から誘導されるユニット10〜20%を含むコポリエチレンテレフタレート類(COPEET)のごとき、反応機にCOPEET類が粘着するため公知の固体状重合方法を用いては固体状で改質し得なかったポリエステル樹脂を改質する。

COPEET類の場合は改質方法は約100℃〜180℃で行なわれる。

本発明方法で採用される改質用添加剤は、芳香族テトラカルボン酸二無水物とは異なった化合物であり、ポリエステル樹脂の末端OH基とCOOH基と付加反応し得る少なくとも2つの基を含む。

付加反応とはポリエステル樹脂の末端基とポリマー鎖を直鎖状に延長する改質用添加剤間の付加反応を意味している。

改質方法とは、ポリエステル樹脂の固有粘度の増加をもたらす方法または条件を意味する。

改質条件下で付加反応を起す基としては無水物の基、イソシアネート基、イミノ基などがある。

ポリエステル樹脂の末端基と付加反応する物質の能力を測定するための判定基準は、270℃でレオメーターで測定したビスコース・モジュラスが添加剤を用いないポリエステルに比し少なくとも20%増加することである。

代表的な改質用添加剤は、脂肪族および脂環族テトラカルボン酸二無水物およびテトラヒドロフラン酸の二無水物である。芳香族または脂肪族ジイソシアネートまたはポリイソシアネートも適当である。

好ましい二無水物は、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物；3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレン-2-カルボン酸二無水物；ビスクロ(2,2)オクター-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物；テトラヒドロフラン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれる。

この場合押出機には、溶融低分子量ポリエステル樹脂を直接供給する。

押出機は好ましくは、高真空オイルシールポンプと連結し、反応性混合物の脱気、アセトアルデヒド含量の低い樹脂を得るため2 torr以上の真空を維持する。しかしながら真空を使用することなく混合してもよい。

ポリエステル樹脂に関する改質用添加剤の好ましい濃度は0.05〜1重量%である。より高い濃度を採用してもよい。

溶融物中の添加剤の局所的濃度化を避けるために結晶化PET粉末に添加剤を稀釈する(PET粉末5部に添加剤1部)のが好ましい。この方法は溶融物中で添加物を均一に分散させ、最終生成物の固有粘度の再現性を向上させ、ゲル形成を防止するであろう。

添加剤はまた、結晶化PETチップのブレンド(PETチップ10部に対し添加剤1部)により稀釈してもよい。

この混合はポリエチレングリコールまたはポリカプロラクトン約0.1重量%および添加剤として類似生成物を用いファン付ブレンド中、約150℃の温度で混合して行なってもよい。

以下、実施例をあげて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

110ppmのアセトアルデヒドを含むランダムCOPEET(15重量%イソフタル酸、融点212℃、IV=0.75dl/g)溶融物を30kg/hで、PET溶融重合プラントのフィニッシャーからペント付逆回転非かみ合い30mm二軸スクリュ-押出機に連続的に供給した。

結晶化COPEET粉末(IV=0.75dl/g；15重量%イソフタル酸)中に20重量%の1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を含む混合物を220g/hの速度で重量計供給装置を用いて押出機中に供給した。この試験条件は以下の通りである：

COPEET溶融物中シクロブタンテトラカルボン酸二無水物：0.15重量%
スクリュ-速度：415RPM

特に好ましくは1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物である。

前述のごとき結晶化と改質工程とは100〜230℃の範囲で行なう。

これらの工程を実施するに適した装置は、USP4,064,112および4,161,578に記載されており、これらの明細書の記載をここに引用する。

これらの工程に用いられる不活性ガス流はヨーロッパ特許出願第85830340.5に記載に従ってリサイクルしてもよく、この記載をここに引用する。

用語「ポリエステル樹脂」はC₁₀-C₁₈のグリコール、例えばエチレングリコール、1,4-ブチレングリコールなどと、テレフタル酸またはそれらの誘導体、例えばジメチルテレフタレートなどの重合生成物；およびテレフタル酸から誘導されるユニットの他にイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オルソフタル酸および5-ter-ブチル-1,3-ベンゼンジカルボン酸から誘導されるユニットを全酸ユニットに対し約0.5〜2.5モル%含む重合生成物を含む樹脂を意味している。この方法は特に射出成形、押出ブロー成形、押出成形、例えば筒、フィルム、シート、発泡成形体を得るためのアルキレンテレフタレートおよびコポリアルキレンテレフタレートに有用である。

ポリエステル樹脂と改質用添加剤との混合は好ましくは反応押出、例えばペント付または無ペント式共回転または、逆回転かみ合いもしくは非かみ合い二軸スクリュ-押出機を用いて、200℃〜350℃の温度で実施する。この温度は、ポリエステルの融点と添加剤の均一な混合を達成するのに十分な停留時間に依存する。

ペント付または無ペント逆回転非かみ合い二軸スクリュ-押出機が好ましい。この種の押出機の使用は溶融物中で添加剤の均一な分配を達成し、添加剤の局所的な高濃度とその高い反応性にもとづく問題を解消する。

この種の押出機の有効混合セクションは、非常に短い、一般には120秒以下、好ましくは15〜30秒の停留時間で操作可能にする。

この方法は連続的に行なってもよく、従って溶融ポリエステルの重合プラントと改質工程の間に中断なしで行なってもよい。

長さ-直径比(L/D):2.4

平均停留時間:1.8〜2.5秒

バレル温度:235℃

生成物融点:290℃

真空度:1〜5 torr

押出ダイとしてダブル・ホール付ダイを用いた(直径:7mm)。

標準ベレタイザーを用い、直径3mm、長さ5mm、固有粘度(IV)0.865±0.01dl/gのシリンダー状のCOPEETチップを得た。

このCOPEETチップは、アセトアルデヒド含量6〜9ppmであった。生成物のIVは2週間変らなかつた。

生成物の融点は212℃であった。

次いでCOPEETチップを、ヨーロッパ特許出願EP86830340.5に記載のごとき不活性ガスの再循環条件を用いて固体状結晶化/重付加プラントに連続的に供給した。

結晶化温度は150℃で、結晶化機内の停留時間は40分であった。固体状反応機内の温度は150℃で停留時間は10時間であった。改質生成物のIVは0.965dl/gであった。生成物はゲルを有せず、アセトアルデヒド含量は0.60ppmであった。

比較例では、二無水物無添加COPEET(原料IV=0.75dl/g)を用い、上記と同じ結晶化および改質条件を採用したが改質は観察されなかつた。

実施例 2

実施例1と同じCOPEETを、COPEET溶融物に代えてIV=0.75dl/gの結晶化した顆粒を用いた。

結晶化COPEET顆粒を乾燥し、二軸スクリュ-押出機に供給した。

押出後、生成物のIVは0.86±0.02dl/gであった。

実施例1と同一の条件を採用したが平均停留時間は約2.5秒とした。

結晶化機内の固体状温度条件は130〜140℃であり、反応機内の温度は1

40℃であった。反応機内の滞留時間は19時間であった。改質後のチップの固有粘度は0.94±0.015dl/gであった。アセトアルデヒド含量は0.67ppaであった。

実施例3

100ppaアセトアルデヒド含有PET溶融物(IV=0.75dl/g)をPET重付加溶融プラントのフィニッシャーからベンディング機を有さない逆回転非かみ合せ二軸スクリーン押出機に連続的に30kg/hで供給した。

結晶化PET粉末(IV=0.75dl/g)中にシクロブタンテトラカルボン酸二無水物20重量%を含む混合物を重量計量供給装置を用い押出機中に220g/hで供給した。試験条件は以下の通りである。

PET溶融物中のシクロブタンテトラカルボン酸二無水物:0.15重量%

スクリーン速度:415RPM

長さ-直径比(L/D):24

バレル温度:235℃

生成物融点:288℃

平均滞留時間:18~25秒

押出ダイとしてダブル・ホール付ダイを用いた。

標準ベレタイザーを用い、固有粘度(IV)0.835±0.02dl/gのシリンドラ状のPETチップを得た。

このチップを、ヨーロッパ特許出願EP86830340.5に記載のごとき固体状結晶化重付加プラントに連続的に供給した。

結晶化機の温度は130~140℃で、滞留時間は40分であった。

改質機内の温度は130~140℃で滞留時間は19時間であった。

改質生成物のIVは0.94±0.015dl/gであった。

生成物はゲルを有さず、アセトアルデヒド含量は0.85ppaであった。

分析方法

粘度は、フェノールとテトラクロロエタンとの混合物(重量比60/40)10

0g/lにポリエステルベレット0.5gを溶解し、ASTM D4603-86に従って25℃で測定した。

アセトアルデヒド含量は、ASTM D4526-85に従い、パーキン・エルマー・8700ガスクロマトグラフ(パーキン・エルマー・HS101型)を用いて、測定した。抽出条件は150℃で90分であった。

要 約 書

重付加反応によりポリエステル樹脂の固体状改質を行なう方法であって、この樹脂を芳香族テトラカルボン酸二無水物とは異なる、ポリエステルの末端基と付加反応し得る二つの基を含み、例えば脂肪族および脂環族テトラカルボン酸の二無水物からなる群から選ばれる化合物である改質用添加剤の存在下に改質する方法。

国際調査報告

International Application No. PCT/EP 91/00570

1. QUALIFICATION OF SUBJECT MATTER Inventor(s) as International Patent Classification (IPC) or as International Classification and IPC Int. Cl. 5 C08G63/20		
2. FIELD SEARCHED Inventor(s) as International Classification (IPC) or as International Classification and IPC Int. Cl. 5 C08G ; C08K ; C08L		
3. DOCUMENTS CITED TO BE RELEVANT Category 1 Y LU, A 56 112 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 9 September 1968 (09.09.68) see résumé I - I.14, I.15, I.34, I.35 see page 6, line 3 - line 27 Y FR, A 2 250 782 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 6 June 1976 (06.06.76) see claims 1, 5, 8 A WORLD PATENTS INDEX Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23-G6, AH 41720R & JP B, 70 16471 (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO. LTD.) 08 June 1970 (08.06.70) see abstract		
4. SUMMARY OF THE INVENTION "A" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "B" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "C" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "D" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "E" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "F" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "G" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "H" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "I" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "J" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "K" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "L" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "M" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "N" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "O" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "P" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "Q" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "R" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "S" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "T" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "U" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "V" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "W" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "X" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "Y" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain. "Z" process for the preparation of a polymer which is not known in the prior art and which is characterized by the presence of a specific functional group in the polymer chain.		
5. CERTIFICATION Date of the International Patent Examination Report 10 JUNE 1992 Date of the International Patent Examination Report 03. 07. 92 Signature of the International Patent Examination Report K.Y.-P. Miss Signature of the International Patent Examination Report K.Y.-P. Miss		

特表平5-507761 (4)

國際調查報告

EP 920670
SA 57637

PCT/EP 92/00670

International Application No.		PCT/EP 92/00670
RE DOCUMENTS COMPOSED BY THE EXAMINER		SPONTANEOUS FROM THE SECOND SHEET
Category *	Checklist as described, with justification, where appropriate, of the relevant provisions	Subject in Class No.
P.A	EP, A, D 422 262 (PHOBOS N.V.) 17 April 1993 (17.04.93) see claims 1, 4-8 see 1001a 2 cited in the application	1, 3-8

This report lists the patent family members relating to the patent application filed in the international search report. The members are as indicated in the European Patent Office EPO file. The European Patent Office is in no way liable for these particular search results given for the purpose of information. 10/08/92

Patent document used in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
LU-A-56112	09-09-68	BE-A- 715382	10-11-68
		DE-A- 1769425	28-08-71
		GB-A- 1239751	21-07-71
		NL-A- 4607293	25-11-68
		US-A- 1553157	05-01-73
FR-A-2250782	06-06-75	AU-A- 7360474	25-03-76
		DE-A- 2453270	13-06-75
		GB-A- 1489430	15-10-77
		JP-A- 50083496	05-07-75
		NL-A- 7414607	14-05-75
EP-A-6422782	17-04-91	AU-A- 6601090	16-06-91
		WO-A- 9105815	02-05-91

EP 920670

For more details about this report, see OFFICIAL JOURNAL of the European Patent Office, No. 12/92

International Publication No. PCT/EP 92/02889		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE LAST PAGE)		
Category	Character or Description, with indication, where appropriate, of the relevant page(s)	Relevant to Class No.
X	JAPIO ACCESSION No. 1-009 244, QUESTEL Telesystems (JAPIO), JAPANESE PATENT OFFICE AND JAPAN PATENT INFORMATION ORGANIZATION (JAPIO CO LTD) 12 January 1989 (12.01.89), abstract.	1-4

Form PCT/ISA 210 (continued sheet) (January 1988)

ANHANG

to the International Researcher
Report in the International
Publication No.

In classifying and the following
the Patent Office for the
international research report
information Patent Office
From the classifying and the
classification and the classifying

ANNEX

to the International Patent
Report in the International
Publication No.

PCT/EP 92/02889 SAE 88703

This Annex lists the patent family
members relating to the subject
matter of the international research
report. The Office is
in the classifying and the
classification and the classifying

ANNEXE

à l'égard de la recherche
internationale relative à la demande de brevet
internationale n°

La présente annexe indique les
membres de la famille de brevets
relatifs au document de recherche
internationale. L'Office est
dans le rapport de recherche inter-
nationale. Les renseignements
fournis sont destinés à être
utilisés par les chercheurs et les
inventeurs.

Inventor's name as in the international publication	Date of publication	Patent family number in national or international publication	Date of publication
WD A1 9910667	20-09-90	CH A 678184	15-08-91
EP A2 442759	21-09-91	AU A1 71109/91	22-08-91
		CA A 2038248	17-08-91
		EP A3 442759	14-02-92
		JP A2 4064430	07-02-92
		US A 5188303	07-02-92
		JP A2 4737723	23-10-91
		ZA A 9702114	23-11-91

フロントページの続き

(72)発明者 セベリーニ、トニーノ
イタリア国イ-00034コッレフェッロ (ロ
ーマ)、ピア・デッレ・ソルベ31番

(72)発明者 アスタリータ、ルーカ
イタリア国イ-80132ナポリ、ピア・モン
テ・ディ・ディオ15番、スカーラ1・イン
テルナツィオナーレ14